

В.В. Пивоварцев¹, В.В. Петров², А.Б. Сивенков¹
(¹Академия ГПС МЧС России, ² Южный федеральный университет;
e-mail: sivenkov01@mail.ru)

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛИГНИНА В ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ДРЕВЕСИНЫ РАЗЛИЧНОГО СРОКА ЭКСПЛУАТАЦИИ НА ЗНАЧЕНИЯ ЕЁ НИЗШЕЙ ТЕПЛОТЫ ПОЛНОГО СГОРАНИЯ

Представлены результаты исследования влияния содержания ароматической составляющей лигнина в древесине различного срока эксплуатации на значения её низшей теплоты полного сгорания. Установлена прямая корреляция значений низшей теплоты полного сгорания древесины сосны с содержанием в её химическом составе лигнина.

Ключевые слова: древесина, лигнин, низшая теплота сгорания.

V.V. Pivovarcsev, V.V. Petrov, A.B. Sivenkov

INFLUENCE OF LIGNIN CONTENT IN THE CHEMICAL COMPOSITION OF WOOD OF VARIOUS OPERATION LIFE ON VALUES OF ITS LOWEST HEAT OF FULL COMBUSTION

The results of research of influence of a content of an aromatic component lignin in wood of various operation life on values of its lowest heat of full combustion are presented. Direct correlation of values of the lowest heat of full combustion of wood of a pine with lignin content in its chemical compound is established.

Key words: wooden, lignin, lowest heat of combustion.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 27 января 2014 г.

В настоящее время древесина находит широкое применение как строительный материал при строительстве жилых, сельскохозяйственных складских, производственных и животноводческих зданий, промышленных и общественных зданий, автодорожных мостов и т.д.

Широкому использованию древесины способствуют её высокие физико-механические качества, хорошая обрабатываемость, а также эффективные способы изменения отдельных свойств древесины путём химической и механической обработки. Вместе с тем древесина имеет недостатки: она имеет высокую подверженность загниванию, разрушается от воздействия насекомых и плесневых грибов, гигроскопична, обладает высокой горючестью [1].

Срок службы конструкций из древесины при правильной эксплуатации и своевременных текущих ремонтах составляет 100 и более лет. Уникальными примерами длительной эксплуатации деревянных конструкций служат Преображенская церковь, архитектурно-исторический ансамбль на острове Кижи, 1714 г., церковь Воскресения, 1776 г., г. Суздаль, Успенская церковь Спасо-прилуцкий монастырь, 1519 г., г. Вологда, церковь Успения Пресвятой Богородицы, с. Варзуга, Мурманская область, 1674 г., церковь Рождества Иоанна Предтечи в Ширково в Тверской области, 1697 г. [2].

Результаты многочисленных исследований древесины свидетельствуют о влиянии различных физико-химических факторов на её свойства [3]. В последнее время всё большую актуальность получают исследования так называемой археологической древесины [4-7]. Подобные исследования характерны для памятников деревянного зодчества. Большой вклад в развитие данного направления внесли такие ученые как Варфоломеев Ю.А., Покровская Е.Н., Пищик И.И. и другие.

По результатам экспериментальных работ известно, что горючесть древесины во многом зависит от её влажности, плотности, химического состава, которые изменяются от условий и времени эксплуатации, а также от условий огневого воздействия (величина плотности внешнего радиационного теплового потока, пространственная ориентация образца, скорость нагрева, количество сторон обогрева и др.) [8-11].

До сих пор остаются невыясненными вопросы, в какой степени на характеристиках горючести древесины даже одной породы и разновидности сказываются условия региона её произрастания. Как может влиять длительное старение древесины в естественных условиях жизни растений и эксплуатации деревянных объектов на изменение структуры, химического состава, физико-химических свойств и, соответственно, на горючесть древесины.

В статье представлены результаты исследования влияния содержания химического состава древесины различного срока эксплуатации, в частности содержания лигнина, на значения термодинамической характеристики – низшей теплоты полного сгорания.

Изучению химического состава древесины посвящено большое число работ [3]. Особенно большое внимание в этом аспекте уделено проблеме взаимосвязи структуры и химического состава древесины хвойных и лиственных пород из разных климатических регионов с физико-механическими и другими эксплуатационными свойствами древесных материалов.

Среди органических химических составляющих древесины обычно выделяют 4 главных компонента: целлюлозу, гемицеллюлозы, лигнин и экстрактивные вещества. Неорганические соединения, как правило, не превышают 1 %. Наличие минеральных веществ является результатом ассимиляции древесными растениями питательных и токсичных компонентов (в частности, соединений металлов) из окружающей среды (почвы, воздуха, дождевых осадков) [12].

Химический состав древесины даже одного ботанического вида может заметно отличаться в зависимости от почвенно-климатических условий произрастания деревьев. Считается, что содержание целлюлозы практически постоянно в древесине хвойных и лиственных пород и составляет в среднем 42 ± 2 % в расчёте на абсолютно сухую массу образца [12]. Анализ более поздних данных приводит, однако, к выводу, что содержание целлюлозы в древесине хвойных пород может изменяться от 32,6 до 55 %, а лиственных – от 33,7 до 49 % [3].

Гемицеллюлозы по существу являются олигосахаридами со степенью полимеризации $n = 30-200$. Эта группа олигосахаридов включает как пентозаны с 5-ю атомами углерода в основном циклическом звене со структурной формулой $(C_5H_{10}O_5)_n$, так и гексозаны $(C_6H_{10}O_5)_n$. Среди гемицеллюлоз древесины лиственных пород преобладают пентозаны, а хвойных – гексозаны.

Лигнины представляют собой трехмерные полимеры, являющиеся продуктами реакций полимеризации и конденсации кумарилового, кониферилового и синапового спиртов. Благодаря участию функциональных групп этих спиртов в реакциях полимеризации и конденсации образуются основные фрагменты пространственной структуры лигнинов (рис. 1).

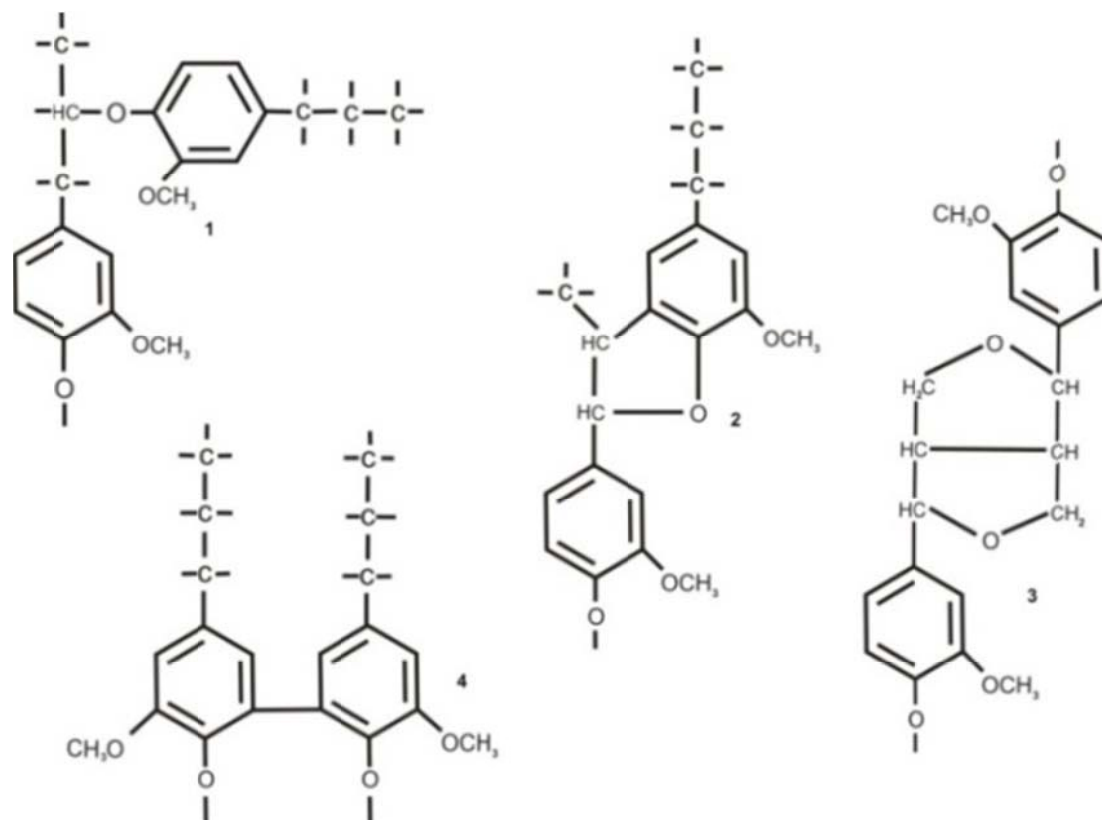


Рис. 1. Основные типы химических связей и фрагментов структуры хвойного лигнина:
1 – арилглицерол-β-арилловый эфир; 2 – фенилкумарон; 3 – пинорезинол; 4 – дифенил

Древесина почти всех хвойных пород содержит лигнин гваяцильного типа, образующийся преимущественно из кониферилового спирта. Лигнин древесины лиственных пород представляет собой смешанный гваяцил-сирингильный тип, по существу являясь продуктом сополимеризации и конденсации кониферилового и синапового спиртов в разных пропорциях в зависимости от разновидности древесины. Из-за наличия в синаповом спирте двух метоксильных групп в ароматическом ядре лигнин лиственной древесины имеет менее плотную пространственную сетчатую структуру, по сравнению с лигнином хвойных пород. В древесине большинства хвойных пород наблюдается довольно высокое содержание лигнина ($30 \pm 4\%$), по сравнению с лиственными породами (менее 22-24 %).

В группу экстрактивных составляющих древесины входят сложные смеси низкомолекулярных органических веществ разных классов: терпены, многоатомные фенолы, сложные эфиры, смоляные и жирные кислоты, ненасыщенные углеводороды и спирты, воски и пр. Состав и содержание этих веществ, экстрагируемых из древесины водой или органическими растворителями, зависит от породы и разновидности древесины. Суммарное содержание экстрагируемых веществ из древесины хвойных и лиственных пород может достигать 16-20 %. Упомянутые основные компоненты древесины характеризуются разной теплотой полного сгорания, поэтому можно ожидать различий в значениях теплоты полного сгорания древесины разных пород. Согласно данным [2], типичные средние значения высшей теплоты полного сгорания древесины лиственных пород равны $19,734 \pm 0,981$ МДж/кг, а древесины хвойных пород – $20,817 \pm 1,479$ МДж/кг.

Впервые вопрос о влиянии содержания основных компонентов древесины на теплоту полного сгорания древесины был рассмотрен в работе [2]. Автор определил содержание лигнина и экстрактивных веществ древесины 4-х хвойных пород (ели, сосны, туи и секвойи), а также 4-х лиственных пород (клена, тополя, красного дуба и липы). Им было показано, что существует тесная взаимосвязь между высшей теплотой полного сгорания древесины и содержанием лигнина. Коэффициент корреляции $R^2 = 0,70$ возростал до 0,97, если рассматривались сухие образцы, свободные от экстрактивных веществ. В этом случае эмпирическая корреляция соответствовала уравнению регрессии:

$$Q_v = 17612,472 + 85,364 X_{л}, \text{ кДж/кг},$$

где $X_{л}$ – содержание лигнина в образце древесины, %.

В указанной работе значения Q_v были определены с использованием адиабатической кислородной калориметрической бомбы без учёта теплоты конденсации воды как продукта реакции горения.

Для получения зависимости низшей теплоты полного сгорания древесины сосны различного срока эксплуатации от содержания в ней лигнина были экспериментально установлены значения теплоты сгорания древесины на объектах, расположенных в Саратовской области, а также проведен анализ ранее полученных экспериментальных данных по теплотам сгорания древесины различного срока эксплуатации из различных регионов России [3]. С использованием линейной аппроксимации методом наименьших квадратов было получено уравнение регрессии:

$$Q_n = 8,02 + 0,429 \cdot X_{л}, \text{ кДж/кг},$$

При этом объём выборки $n = 33$; коэффициент корреляции $r = 0,96$; коэффициент детерминации $r^2 = 0,92$; критерий Фишера $F = 371$; объяснённая дисперсия $v = 0,92$.

Визуализация уравнения представлена на рис. 2.

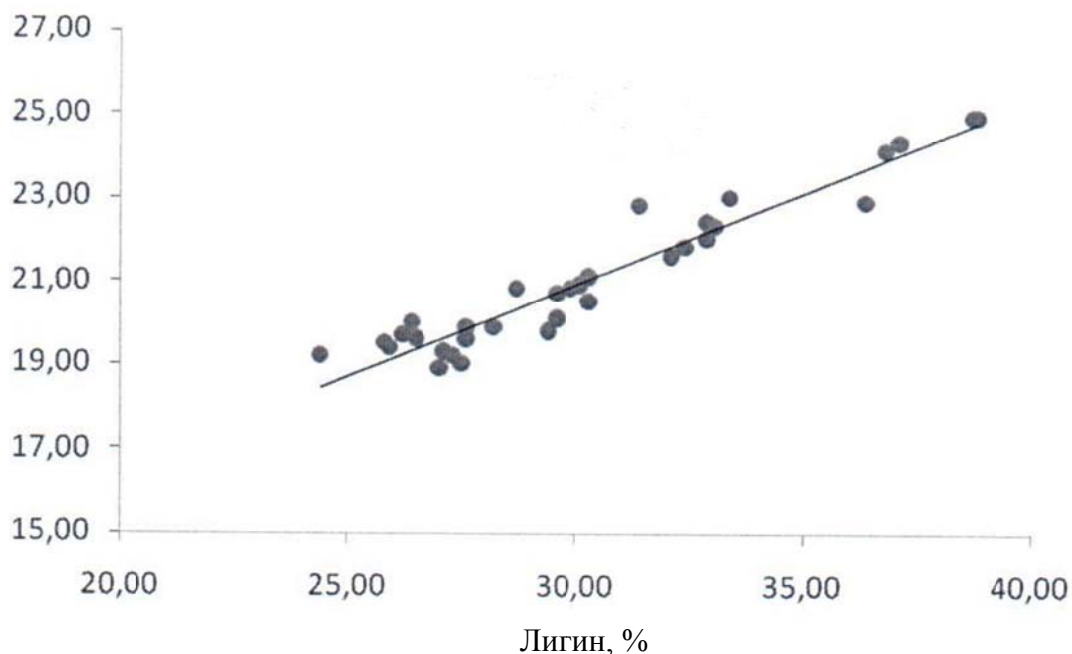


Рис. 2. Влияние содержания лигнина в древесине сосны на значение низшей теплоты полного сгорания

Таким образом, авторами впервые показана прямая корреляция значений низшей теплоты полного сгорания хвойной породы древесины сосны различного срока эксплуатации с содержанием в её химическом составе лигнина. Данная взаимосвязь имеет высокое практическое значение для оценки пожарной безопасности объектов деревянного строительства различного срока эксплуатации.

Литература

1. *Зубарев Г.Н.* Конструкции из дерева и пластмасс: учеб. пос. для ст. вузов. М.: Высшая школа, 1990. 287 с.
2. *Покровская Е.Н.* Химико-физические основы увеличения долговечности древесины. Сохранение памятников деревянного зодчества с помощью элементоорганических соединений: монография. М.: изд-во АСВ, 2003. 104 с.
3. *Асеева Р.М., Серков Б.Б., Сивенков А.Б.* Горение древесины и её пожароопасные свойства: монография. М.: Академия ГПС МЧС России, 2010. 262 с.
4. *Покровская Е.Н.* Прогнозирование долговечности древесины методом термического анализа // Пожаровзрывобезопасность. № 6. 2001. С. 31-32.
5. *Пищик И.И., Фефилов В.В., Бурковская Ю.И.* О химическом составе и физических свойствах свежей и выдержанной древесины // Изв. Вузов, Лесной журнал. № 6. 1971. С. 89-93.
6. *Варфоломеев Ю.А., Потуткин Г.Ф., Шаповалова Л.Г.* Изменение свойств древесины при длительной эксплуатации (на примере памятников деревянного зодчества Архангельской обл.) // Деревообрабатывающая промышленность. № 10. 1990. С. 28-30.
7. *Покровская Е.Н.* Химико-физические основы увеличения долговечности древесины. Сохранение памятников деревянного зодчества с помощью элементоорганических соединений: монография. М.: изд-во АСВ, 2003. 104 с.
8. *Баратов А.Н., Андрианов Р.А., Корольченко А.Я., Михайлов Д.С., Ушков В.А., Филин Л.Г.* Пожарная опасность строительных материалов // М.: Стройиздат, 1988. 380 с.

9. **Абдурагимов И.М., Андросов А.С, Исаева Л.К., Крылов Е.В.** Процессы горения // М.: ВИПТШ МВД СССР, 1984. 268 с.
10. **Драздейл Д.** Введение в динамику пожаров // под. ред. Кошмарова Ю.А., Макарова В.Е. М.: Стройиздат, 1990. 424 с.
11. **Демехин В.Н., Лукинский В.М., Серков Б.Б.** Пожарная опасность и поведение строительных материалов в условиях пожара. С.-Пб.: ООО "Ковэкс", 2002. 142 с.
12. **Никитин Н.И.** Химия древесины и целлюлозы / Академия наук СССР, институт высокомолекулярных соединений. Москва – Ленинград, 1962. 720 с.
13. **Сивенков А.Б., Серков Б.Б., Асеева Р.М.** Огнезащитные покрытия на основе модифицированных полисахаридов. Часть 4. Распространение пламени по поверхности // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. 2012. № 1. С. 24-29.
14. **White R.H.** Effect of Lignin Content and Extractives on the Higher Heating Value of Wood // Wood and Fiber Science. 1987. Vol. 19. Pp. 446-452.